

열분해 및 좌 - 공기 반응시의 활성화 에너지 및 빈도계수 분포

박호영[†] · 김영주

한전 전력연구원 신발전연구소그룹
(2008년 11월 6일 접수, 2009년 5월 18일 수정, 2009년 5월 18일 채택)

The distribution of activation energy and frequency factor for coal pyrolysis and char-air reaction

Ho Young Park[†], Young Joo Kim

Advanced Power generation & Combustion Group, Korea Electric Power Research Institute, KEPCO
(Received 6 November 2008, Revised 18 May 2009, Accepted 18 May 2009)

요 약

국내 Y 화력발전소에서 사용중인 5개 석탄에 대한 열분해, 좌 - 공기 반응에 대한 반응성 실험을 TGA를 이용하여 수행하였다. 탄종별 열분해 및 좌 반응특성을 살펴보았으며 반응성 지수를 구하여 서로 비교, 분석하였다. 열분해 속도는 Peabody, Flame, MIP, Indominco, Elk valley의 순이었으며 열분해 거동은 2단계, 1차 열분해 모델에 의하여 잘 묘사되어졌다. 5개 탄종에 대한 좌 - 공기 반응은 그레인 모델로 잘 묘사되었으며 좌의 반응 속도는 Flame 좌가 가장 컸으며 Elk valley 좌가 가장 작은 값을 보여주었다. Flame 좌의 경우 1,000 K 이상의 온도 영역에서 반응속도가 다른 좌에 비해 월등히 빠른 것을 보여주었다.

주요어 : 열분해, 좌 반응성, 활성화에너지, 빈도계수, 휘발분

Abstract — The experimental work has been carried out for the study of pyrolysis and char-air reaction of five coals used in Y power station in Korea. For five coals, the characteristics of pyrolysis and char reaction have been investigated with TGA, and their kinetic parameters were obtained and compared each other. The order of pyrolysis rate for five coals were as follows : Peabody, Flame, MIP, Indominco, Elk valley. The behavior of char - air reaction for five coal chars have been successfully described by the grain model. The rate of char-air reaction gave the maximum value for Flame coal char, on the while Elk valley coal char had the minimum value. For the reaction temperature over 1,000K, Flame coal char - air reaction was very fast compared with other coal chars.

Key words : Pyrolysis, char reactivity, Activation energy, Frequency factor, Volatile

1. 서 론

우리나라의 에너지원 중에서 석탄이 차지하는 비중은 2006년도 기준으로 24.3%를 점유하고 있으며 발전용 유연탄의 소비는 1981년부터 2006년까지 연평균 5.5%의 높은 증가율을 보여 왔다. 석탄의 수요 비중은 2010년

이후 점진적으로 하락할 것으로 전망되지만 발전용 유연탄 수요의 증가에 힘입어 연 평균 1.7%의 꾸준한 증가율을 보일 것으로 전망되고 있다⁽¹⁾. 석탄은 가체 매장량이 풍부하고 전 세계적으로 골고루 분포하는 풍부한 에너지 자원으로 2002년 말의 확인된 가체 매장량과 사용량을 기준으로 가용 연한이 약 200년으로 추정되고 있다⁽²⁾. 최근 우리나라 지식경제부의 발표에 따르면 석탄은 석탄가스화 복합발전 (IGCC : Integrated Gasification Combined Cycle) 및 액화, 수소에너지등 9대 그린에너지 (Green Energy) 산업의 한 분야를 담당하는 에너지 자원으로

[†]To whom correspondence should be addressed
KERRI, 103-16, Munji-Dong, Yuseung-Gu,
Daejeon, Korea
E-mail : hypark@kepri.re.kr

각광받고 있으며 화석연료의 청정화를 통한 차세대 성장동력화 분야중 기술적 우위 확보가 시급하고 R&D와 실증을 위한 집중 투자가 필요한 분야로 분류되고 있다⁽³⁾.

풍부한 에너지자원으로서의 석탄은 일반적으로 미분탄의 연소과정을 통하여 일차적으로 열에너지로 전환되어진다. 미분탄의 연소과정은 입자의 가열에 따른 휘발분(수분 포함)의 방출, 착화, 휘발분 연소 및 좌(Char : 고정탄소 및 잔류회분이 주성분인 휘발후의 입자)의 연소로 분류될 수 있는데, 이는 뚜렷이 구분되어 지는 과정이 아니며 때로는 중복되며 진행된다. 그러나 현상론적으로는 크게 열분해 영역 및 좌 연소영역으로 구분될 수 있다. 열분해 영역에서 석탄입자는 온도가 증가함에 따라 휘발분이 기체상태로 방출된다. 이 때 석탄입자는 등급에 따라 팽창 또는 축소되며 휘발된 기체는 착화되어 입자의 바깥 영역에 가시적인 화염 면을 형성한다. 열분해(또는 탈휘발화)가 직접 일어나는 입자의 표면 가까이에서는 열분해 산물인 휘발분 기체로 말미암아 산소의 접근이 억제되고, 휘발분 연소를 위해 산소가 소모되어 산소농도가 상대적으로 낮지만 어느 정도의 좌 연소가 진행된다. 휘발분의 연소가 종료되면 좌 입자의 표면에 산소의 공급이 원활해 좌의 연소를 완료하기 위한 연소 영역에 돌입한다. 일반적으로 열분해과정은 0.1초 이내에 종료되며 좌의 완전연소에는 수초가 소요되는 것으로 알려져 있다⁽⁴⁾.

일반적으로 석탄의 연소반응성은 열분해와 좌반응 속도에 의해 영향을 받으며 석탄의 등급과 비례하여 변하고 있음을 보여준다⁽⁵⁾. Miura 등⁽⁶⁾은 68종의 석탄의 반응성을 탄소 함량(wt. %)에 따라 보고하였는데 석탄의 연소반응성은 석탄의 등급이 증가, 즉 갈탄으로부터 아역청탄, 역청탄, 무연탄으로 갈수록 감소함을 보여주고 있다. 저품위 석탄(무게 기준 탄소 80 % 이하 석탄)에 대해 반응속도가 산재하긴 하지만 고품위 석탄보다는 확실

하게 빠름을 보여준다. 이는 Carbon 함량(wt. %)에 따른 석탄-H₂O, 석탄-CO₂ 가스화 반응속도의 경우에도 같은 경향을 보여주고 있다. Haykiri-Acma 등⁽⁷⁾은 토탄(Peat), 갈탄(Lignite), 역청탄(Bituminous coal), 그리고 무연탄(Anthracite)의 4개 탄종에 대한 연소반응성을 TGA(Thermogravimetric Analyzer)를 사용하여 평가하고 연소반응성과 활성화 에너지를 서로 비교하였다. 석탄등급이 증가함에 따라 연소반응속도가 현저히 감소하였으며 석탄의 휘발분 함량이 감소, 탄소 함량(C%, dry-ash free 기준)이 증가함에 따라 활성화 에너지가 증가함을 알 수 있었다.

본 연구에서는 국내 Y화력발전소에서 2006년도에 사용한 아역청탄에서부터 역청탄에 이르는 다양한 종류의 47개 탄종중에서 5개의 탄종을 선정하여 반응성에 대한 분석을 수행하였다. 열분해와 석탄 좌의 반응성 평가, 그리고 반응속도 상수인 활성화 에너지와 빈도계수를 2단계 일차 열분해 모델, 그리고 일반적인 좌 반응 모델인 그레이인 모델을 사용하여 구하였으며 이들을 서로 비교 분석하였다.

2. 실 험

2.1 연료 분석

국내 Y화력발전소에서 5개 탄종을 입수하여 연료특성 분석과 열중량(TGA : Thermogravimetric Analyzer) 실험에 사용하였다. 입수한 석탄은 보울 밀(Ball mill)에서 분쇄한 후 체(Seive)를 이용하여 직경 63~75 μm 범위의 입자크기로 분류하여 TGA 반응성 실험에 사용하였다. 5개 탄종에 대한 공업, 원소분석 그리고 발열량을 Table 1에 나타내었다.

2.2 열중량분석기(TGA : Thermogravimetric Analyzer)

5개 탄에 대한 연소반응성 평가를 위하여 TA Instru-

Table 1. Properties of five coals used in this study

Coal	Proximate analysis (wt.%, air-dry)				Ultimate analysis (wt.%, dry)						HHV (kcal/kg, as-received)
	M ¹⁾	FC ²⁾	VM ³⁾	Ash	C	H	O	N	S	Ash	
Elk valley	1.26	63.31	23.79	11.64	80.09	4.26	1.44	1.91	0.51	11.79	6,857
Peabody	9.30	37.01	43.03	10.66	71.3	5.67	9.85	0.98	0.46	11.75	6,026
Flame	9.98	38.31	35.32	16.39	63.36	4.94	11.19	1.07	1.24	18.21	5,557
Indominco	12.61	42.39	40.25	4.75	72.14	5.23	14.97	1.31	0.92	5.44	5,974
MIP	12.74	43.33	38.99	4.94	70.13	5.43	16.39	1.46	0.92	5.66	5,818

¹⁾ M : Moisture, ²⁾ FC : Fixed Carbon, ³⁾ VM : Volatile Matter

ment 사의 SDT 2910 TGA를 이용하였다. 63~75 μm 의 크기로 분류한 약 10mg의 시료를 열분해실험과 좌 반응 실험에 사용하였다. 열분해와 좌 반응실험은 질소와 공기 분위기하 (100ml/min)에서 20°C/min의 승온율로 1000°C 까지 승온하면서 무게 변화율과 반응속도를 각각 관찰하였다. 좌 시료는 약 100mg의 미분탄 시료를 질소 분위기 하 20°C/min의 승온율로 1000°C까지 승온하면서 제조하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 Van Krevlen 선도

국내 Y화력발전소에서 2006년도 사용한 47개 탄종의 탄소 대비 산소와 수소의 비로 나타낸 Van Krevelen 선도가 Fig. 1에 주어져 있다⁽⁸⁾. 이 선도에서 갈탄이나 아역청탄 등의 low rank coal의 경우 산소 함량이 일반적으로 높아서 선도의 오른쪽 상단부에 위치하게 되며 석탄이 등급이 높아질수록 선도의 왼쪽 하단부에 위치하게 된다. Y 화력발전소에서 사용한 47개 탄종은 아역청탄에서부터 역청탄까지 끌고루 분포하고 있는 것을 볼 수 있으며 본 연구에서 사용한 탄종은 이들 47개 탄종 중에서 선정하였다. 5개 탄종에 대한 의화학식(擬化學式, Pseudo Chemical Formula)을 CaHbOcNdSe으로 나타낼 경우 각 탄종에 대하여 아래와 같이 나타낼 수 있다⁽⁹⁾.

- Elk valley : $C_{100}H_{63.39}O_{1.35}N_{2.05}S_{0.28}$
- Peabody : $C_{100}H_{94.77}O_{10.37}N_{1.18}S_{0.29}$
- Flame : $C_{100}H_{92.91}O_{13.26}N_{1.45}S_{0.87}$
- Indominco : $C_{100}H_{86.40}O_{15.58}N_{1.56}S_{0.57}$
- MIP : $C_{100}H_{92.27}O_{17.55}N_{1.79}S_{0.58}$

3.2 열분해 특성 평가

Fig. 2는 5개 탄종에 대한 TGA 열분해 실험시의 시 무게 감소율(W/W_0)을 보여준다. 초기 무게 W_0 는 290K (17°C)를 기준으로 구하였다. 시료 중 수분의 증발에 따라 무게가 승온 초기에 발생하고 있음을 볼 수 있으며 공업분석 결과와 같이 Elk valley 탄의 휘발분 량이 가장 작으며 Indominco 탄의 휘발분이 가장 많음을 볼 수 있다.

Fig. 3은 5개 탄종의 온도에 따른 열분해거동을 보여 주고 있다. 승온 초기 수분의 증발을 제외한 휘발분의 열분해 특성을 보기 위하여 휘발분의 총 휘발분량, V^* 는 400K와 1270K에서의 무게를 기준으로 하여 계산하였다. 열분해는 약 620 ~ 820K 에서 주로 일어나고 있음을 보여주며 Flame과 Peabody의 열분해 특성이 비슷하며

Elk valley 탄의 열분해는 더 높은 온도에서 진행되고 열분해 속도도 매우 느린 것을 알 수 있다.

열분해속도를 다시 5개 탄종에 대하여 비교하면 Fig. 4와 같다. 최대 열분해속도는 Peabody, Flame, MIP, Indominco의 순이며 Elk-valley가 가장 작음을 알 수 있다. Peabody 탄의 경우 약 738K에서 약 16.8%/min의 최대 열분해속도 값을 보여주고 있다. 반면 Elk-valley 탄의 경우는 약 773K에서 11.5 %/min의 최대 반응속도를 보여주고 있다. 열분해 시작온도는 5개 탄종 모두 약 450K 정도이다. Flame, Indominco, MIP의 열분해속도 형상이 비슷한 것

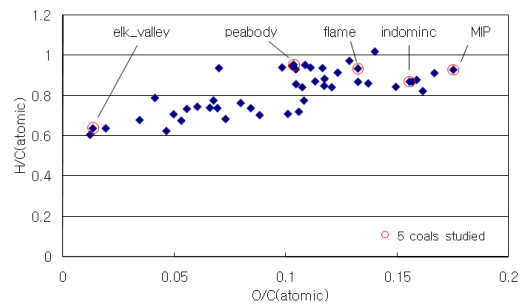


Fig. 1. Van Krevelen diagram for 47 coals used in Y power station

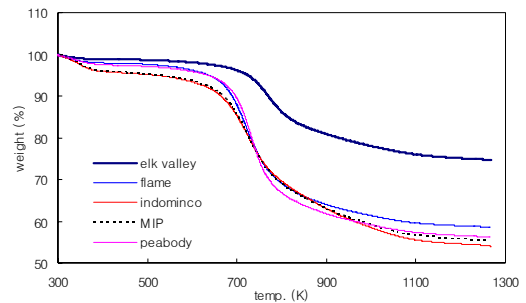


Fig. 2. Rate of weight loss for five coals

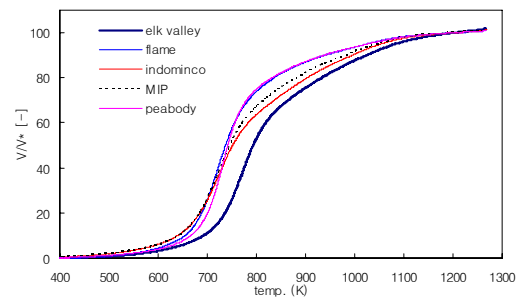


Fig. 3. Volatile evolution of five coals

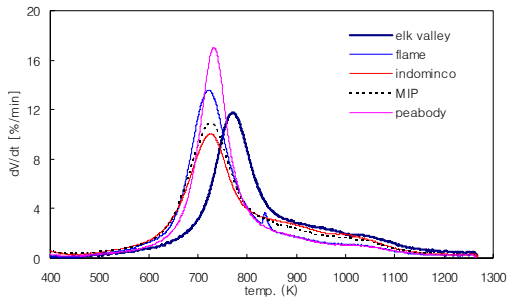


Fig. 4. Pyrolysis rate of five coals

을 알 수 있으며 Elk valley 탄의 경우 더 높은 온도에서 열분해가 진행됨을 볼 수 있다. Table 2에 전환율 50% 일때의 열분해 속도, $(Rv)_{x=50\%}$, 그 때의 온도인 $(Tv)_{x=50\%}$, 최대 열분해 속도 $(Rv)_{max}$ 의 값과 그때의 온도 $(Tv)_{max}$ 값을 정리하였다.

3.3 열분해 반응성 지수 평가

일차 열분해모델은 많은 연구자들에 의해 논의되었으며 V 를 방출된 휘발분, V^* 를 총 휘발분량이라 할 때, 열분해속도 (휘발분 방출속도), dV/dt , 는 다음과 같이 일차 반응으로 나타낸다.

$$\frac{dV}{dt} = k(V^* - V) \quad (1)$$

여기서 속도 상수 k 는 Arrhenius 형태로 아래와 같이 나타내진다.

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_p}\right) \quad (2)$$

TGA 실험시 반응온도는 승온속도 C ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)에 대하여 아래의 식 (3)과 같이 쓸 수 있으며 열분해 속도는 식 (4)와 같이 쓸 수 있다.

$$T = Ct + T_o \quad (3)$$

$$\frac{dV}{dt} = \frac{k_0}{C} \exp^{-E/RT} (V^* - V) \quad (4)$$

위의 식을 적분하면 휘발분 V 는 식 (5)로 주어지며 다시 식 (6)과 같이 쓸 수 있다.

$$V = V^* \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{k_0 RT^2}{CE} \exp^{-E/RT} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] \right\} \quad (5)$$

$$\ln \left(\frac{-C(E + 2RT)}{RT^2} \ln \left(1 - \frac{V}{V^*} \right) \right) = \ln k_0 - \frac{E}{RT} \quad (6)$$

열분해 전환율, X ,는 V/V^* 로 정의되며 식 (5)에서 활성화 에너지 E 의 값이 통상 크기 때문에 $2RT/E$ 항은 무시할 수 있어 식 (6)은 다시 식 (7)과 같이 쓸 수 있다. 여기서 E 와 k_0 의 값은 아래의 식 (7)의 아레니우스 선형 플롯으로부터 구할 수 있다. 즉, $1/T$ 의 함수로 선도를 그렸을 때 기울기와 y 축의 교차점으로부터 활성화 에너지, E 와 빈도계수 k_0 를 구할 수 있다.

$$\ln \left[\frac{-\ln(1-x)}{T^2} \right] = \ln \left(\frac{k_0 R}{CE} \right) - \frac{E}{RT} \quad (7)$$

Fig. 5는 Elk valley 석탄의 열분해시 식 (7)을 선도로 나타낸 것이다. 보는 바와 같이 1개의 직선으로 표시되지 않고 두개의 직선으로 나타낼 수 있어 열분해는 2단계 (Two step)임을 보여준다. 따라서 Fig. 5를 두개의 직선부로 나누어 그리면 Fig. 6과 Fig. 7과 같이 나타낼 수 있다. 즉, 800K이하에서는 Fig. 6에서와 같이 1차식으로 열분해 거동을 묘사하며 800K이상에서는 Fig. 7과 같은 1차식으로 나타낼 수 있어 독립적인 2단계 열분해 모델로 Elk valley 탄의 열분해를 묘사할 수 있음을 보여준다. 각 단계에서의 활성화 에너지와 빈도계수는 Fig. 6과 Fig. 7의 직선의 기울기와 y 축과의 교차점으로부터 구할 수 있다. 1, 2단계 (Step)에서 구한 Elk valley탄을 포함

Table 2. Summary of five coal pyrolysis characteristics

coal	$(Tv)_{x=50\%}$ (K)	$(Rv)_{x=50\%}$ (%/min)	$(Tv)_{max}$ (K)	$(Rv)_{max}$ (%/min)
Elk valley	794	9.6	773	11.5
Peabody	742	15.9	738	16.8
Flame	734	12.3	715	13.7
Indominco	752	8	731	9.9
MIP	747	9.4	733	10.7

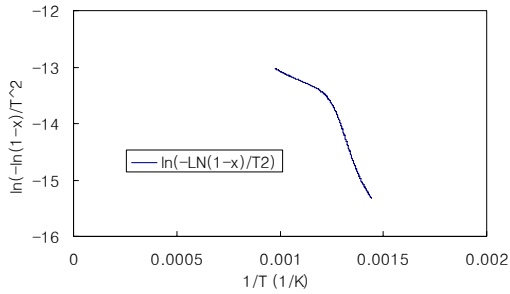


Fig. 5. Arrhenius plot of Elk valley coal

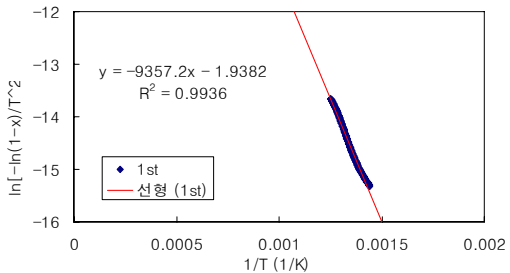


Fig. 6. Arrhenius plot for 1st step of Elk valley coal

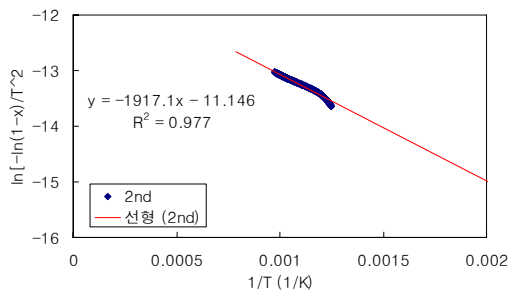


Fig. 7. Arrhenius plot for 2nd step of Elk valley coal

한 5개 탄의 E 와 A 의 값은 Table 3에 주어졌다. Elk valley 탄에 대하여 2단계 열분해 모델로 열분해시 전환율을 실험 데이터와 비교한 결과가 Fig. 8에 주어져 있

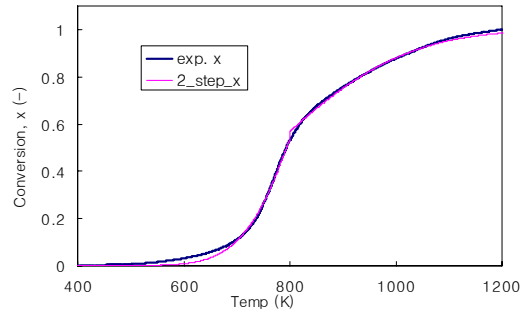


Fig. 8. Comparison of experimental value with 2 step model

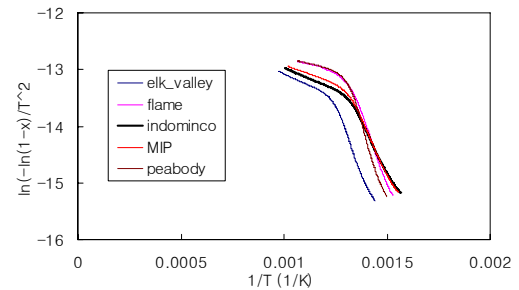


Fig. 9. Arrhenius plots of five coals

다. 실험결과를 잘 모사하고 있어 2단계 열분해 모델의 적용성이 비교적 양호함을 볼 수 있다.

Elk valley탄을 포함한 5개 탄에 대하여 식 (7)을 이용한 아레니우스 플롯을 Fig. 9에 보여준다. 5개 탄종에 아레니우스 플롯을 살펴보면 비교적 고온 영역, 즉 온도가 약 737K (464°C) 이상인 영역에서는 Flame과 Peabody 탄의 열분해 반응속도가 가장 크고 MIP, Indominco의 순임을 알 수 있다. Elk valley의 열분해 속도, 즉 휘발분 방출 속도가 가장 느린 것을 알 수 있다. 이러한 열분해 방출 속도는 방출된 휘발분의 량과 종류와 함께 초기 화염 안정성과 화염속도에 큰 영향을 미친다.

Table 3. Kinetic parameters of two step model.

Coal name	1st step		2nd step		T_c (K)
	k_0 (1/sec)	E (J/mol)	k_0 (1/sec)	E (J/mol)	
Elk Valley	77,797	449	15,939	0.0092	800
Peabody	87,922	2,029	8,901	0.0029	788
Flame	74,864	698	9990	0.0038	785
Indominco	57,445	27	13,144	0.0059	775
MIP	61,252	56	11,594	0.0046	780

3.4 석탄 찻의 반응특성 평가

Fig. 10은 5개 석탄 찻의 온도에 따른 전환율 (X , Conversion)을 보여준다. 여기서 찻의 전환율 (X)은 아래와 같은 식으로 정의되어진다.

$$X = \frac{W_0 - W}{W_0 - W_{ash}} \quad (8)$$

여기서 W_0 는 잔류 휘발분의 반응을 고려하여 623K (350°C)에서의 질량으로 산정하였으며 W_{ash} 는 1003K (730°C)에서의 질량으로 산정하였다. Fig. 10에서 보는 바와 같이 MIP, Indominco, Peabody 찻의 거동은 서로 비슷함을 볼 수 있다. 반면 Flame과 Elk valley 찻의 반응성이 상대적으로 작음을 볼 수 있다.

Fig. 11은 5개 탄종의 찻 반응속도를 비교한 그림이다. 전환율에 대한 그래프에서도 볼 수 있듯이 Peabody, MIP, Indominco 찻의 반응속도 분포가 비슷하게 나타나며 약 790K 근처에서 최대값을 보여주고 있다. 반면 Flame 찻의 반응속도가 가장 크며 Elk valley 찻의 반응속도가 가장 작으며 최대값이 높은 온도에서 발생하고 있어 반응성이 좋지 않음을 보여주고 있다.

Fig. 12는 전환율에 따른 반응속도, R (%/min)을 보여주고 있다. 통상 탄종별 찻의 반응속도를 비교할 때 보통 R_{max} 혹은 $R_{x=50\%}$ 를 사용하고 있으며 본 연구에서도 5개

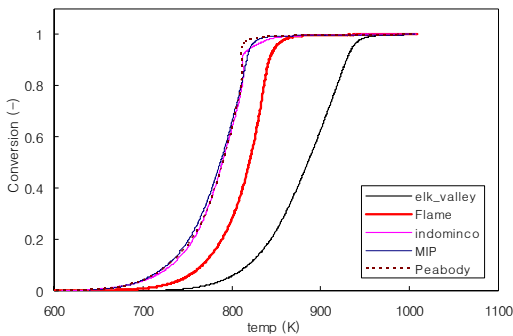


Fig. 10. Char conversion of five coals

탄종의 찻반응속도를 전환율 50%일 때의 값인 $R_{x=50\%}$ (%/min) 과 R_{max} 의 값을 사용하여 비교하였다. 5개 찻 모두 약 50%의 전환율에서 최대 값을 보이고 있다. Table 4는 5개 탄종의 $R_{x=50\%}$ (%/min) 과 R_{max} 그리고 R_{max} 가 발생하는 T_{max} 도 함께 나타내었다.

3.5 찻의 반응성 지수(Kinetic Parameter)

본 연구에서 채용한 찻 반응 모델은 그레이인 모델로서 기체반응물과의 반응에 따라 고체입자의 직경은 줄어드는 모델이다⁹⁾. 이때 찻의 회층 (Ash layer)에 의한 영향

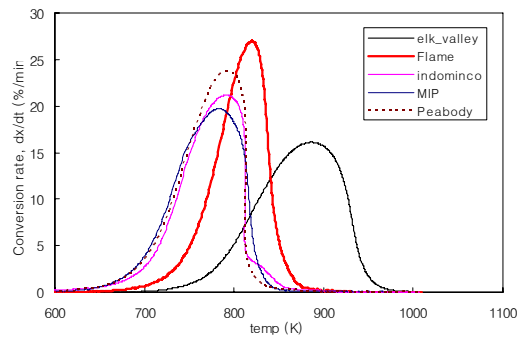


Fig. 11. Reaction rate of five coal chars

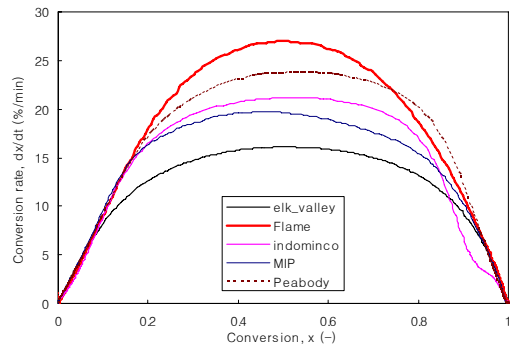


Fig. 12. Reaction rate of five coal chars depending on conversion

Table 4. Characteristics of five coal char reaction

coal name	$T_{x=50\%}$	$R_{x=50\%}$	T_{max}	R_{max}
Elk valley	886	16.1	889	16.1
Peabody	791	23.7	796	23.7
Flame	820	27.0	824	26.7
Indominco	789	21.1	796	21.1
MIP	787	19.6	787	19.6

은 없으며 입자 표면에서의 가스 필름 (Gas film)을 통한 기체반응물의 확산은 매우 빨라서 입자 표면에서의 기체 반응물의 농도는 주위 (Stream)에서의 농도와 같다고 가정한다. 기체반응물의 농도는 일정하며 반응속도는 입자 외부 표면 근처의 미세한 조직, 즉 그레인 (Grain)에서의 기체 반응물과의 화학반응에 의해 결정되어지며 고체 입자의 밀도는 일정하게 유지된다. 즉, 그레인 모델은 고체 입자 표면근처의 그레인에서의 표면 반응 (Surface reaction)이라 말할 수 있다. 그레인 모델의 경우 반응속도는 아래의 식 (9)로 쓸 수 있다.

$$dX / dt = k_0 e^{-E/RT} (1 - X)^{2/3} \quad (9)$$

TGA에서 비등온 (Non-Isothermal) 촉 반응성 실험에서 승온율이 a ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$), 초기온도가 T_0 인 경우 반응온도는 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$T = T_0 + at \quad (10)$$

위의 식들로부터 전환율 (X)는 아래와 같이 표시되어진다.

$$X \cong 1 - \left[1 - \frac{RT^2}{3aE} k_0 e^{-E/RT} \right]^3 \quad (11)$$

식 (11)를 선형화하면 f_G 와 같이 선형화된 값으로 나타낼 수 있으며 이를 $1/T$ 의 함수로 아레니우스 플롯하여 k_0 와 E 의 값을 구할 수 있다.

$$f_G = \ln \left[\frac{3\{1 - (1 - X)^{1/3}\}}{T^2} \right] = \ln \left(\frac{k_0 R}{aE} \right) - \frac{E}{RT} \quad (12)$$

Elk valley 석탄 촉에 대하여 $1/T$ 의 함수로 f_G 를 나타내면 Fig. 13과 같이 나타낼 수 있으며 직선의 기울기로부터 활성화에너지 (E), y축 절편으로부터 빈도계수 (k_0)를 구할 수 있다. 5개 석탄 촉에 대한 촉 반응성지수, 즉 활성화 에너지와 빈도계수의 값을 Table 5에 표시하였다. Elk valley 탄에 대한 촉 반응 실험값을 그레인 모

델과 비교한 결과를 Fig. 14에 나타내었다. 그레인 모델은 촉 - 공기 반응에 따른 전환율을 잘 모사하고 있음을 볼 수 있으며 전체적으로 살펴볼 때 Peabody, Flame, MIP, Indominco 촉의 경우도 같은 경향을 나타내 주고 있다.

한편, 탄종별 촉의 반응성, 즉 어떤 촉가 산소와 빨리 반응하는지를 비교하기 위해서는 촉의 반응속도 상수 (rate constant)인 $k = k_0 \exp(-\frac{E}{RT})$ 의 값을 반응 온도에 따라 비교하는 것이 편리하다. 즉, $\log_{10}(k)$ 값을 y축에, $1/T$ ($1/\text{K}$) 값을 x축에 나타내면 탄종별 촉 반응속도를 서로 비교할 수 있다. Fig. 15는 그레인모델에 대한 5개 석탄 촉의 반응속도를 나타낸다. Elk valley 촉의 반응속도가 가장 낮으며 Peabody, Indominco, MIP 촉의 반응속도가 서로 비슷한 값을 보여주고 있다. Flame 탄의 경우 $1,000\text{K}$ (727°C)이상에서 촉의 반응속도가 다른 탄종에 비해 월등히 빠른 것을 볼 수 있다.

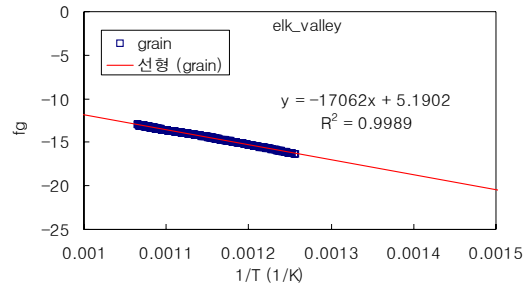


Fig. 13. Arrhenius plot of Elk valley coal char for grain model

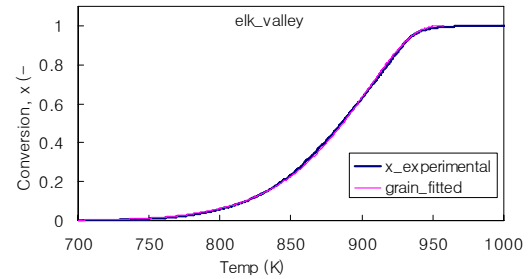


Fig. 14. Comparison of experimental and fitted values with grain model for Elk valley coal char

Table 5. Kinetic parameters of 5 char-air reaction for grain model

	Elk valley	Peabody	Flame	Indominco	MIP
E (J/mol)	141856	142338	176651	138372	135562
k_0 (1/sec)	1.021E+06	1.641E+07	1.048E+09	8.198E+06	5.943E+06

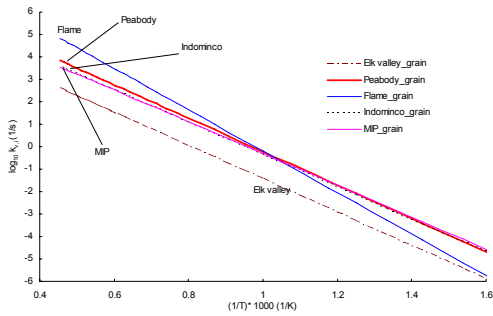


Fig. 15. Logarithmic expression of rate constant for five coal chars

4. 결론

국내 Y 화력발전소에서 사용한 5개 탄종을 대상으로 열중량분석기를 사용하여 열분해와 촉 반응시의 특성과 반응성 지수를 분석하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 5개 탄종의 열분해는 약 620 ~ 820K 에서 주로 일어나고 있었으며 열분해속도는 Peabody, Flame, MIP, Indominco, Elk valley의 순임을 알 수 있었다.
- 독립적인 2단계, 일차 (Two step, first order) 열분해모델이 5개 탄종의 열분해 거동을 잘 묘사할 수 있었다.
- 5개 탄종의 열분해 거동에 대한 아레니우스 플롯으로부터 비교적 고온 영역 (약 737K 이상)에서는 Flame

과 Peabody탄의 열분해 반응속도가 가장 크고 MIP, Indominco, Elk valley의 순임을 알 수 있었다.

- 5개 탄종의 촉 - 공기 반응시 전화율은 그레인 모델 (Grain model)에 의하여 잘 묘사되어짐을 알 수 있었다.
- 5개 촉의 반응속도 상수를 반응온도에 따라 비교한 결과 Flame 탄이 1,000K (727°C)이상의 영역에서 촉의 반응속도가 다른 탄종에 비해 월등히 빠른 것을 알 수 있었다.

참고문헌

1. 국가에너지위원회. “제 1차 국가에너지기본계획”, 2008.
2. International Energy Agency. “World Energy Outlook 2004”, 2004.
3. 한국재경신문. “그린에너지 9개 분야 5년간 3조 투자한다”, 2008.
4. Smoot, D. Fundamentals of coal combustion, Elsevier, 1993.
5. Molina, A.; Mondragon, F. “Reactivity of coal gasification with steam and CO₂”, Fuel, 1998, 77, 1831-39.
6. Miura, K.; Hashimoto, K.; Siveston, P. “Factors affecting the reactivity of coal chars during gasification, and indices representing reactivity”, Fuel, 1989, 68, 1461-75.
7. Haykiri-Acma, H.; Ersoy-Mericboyu, A.; Kucukbayrak, S. “Combustion reactivity of different rank coals”, Energy conversion and management, 2002, 43, 459-65.
8. Krevelen, V. Coal: Typology, chemistry, physics and constitution, Elsevier, 1981.
9. Szekely, J.; Evans, J. H.; Sohn, H. Y. Gas solid reactions, Academic press, 1976.